

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年9月12日 (12.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/074761 A1

(51) 国際特許分類: C23C 22/34, 22/56, 22/57, B05D 3/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/05861

(22) 国際出願日: 2002年6月12日 (12.06.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-59041 2002年3月5日 (05.03.2002) JP
特願2002-59042 2002年3月5日 (05.03.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本
パーカライジング株式会社 (NIHON PARKERIZ-
ING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒103-0027 東京都 中央区 日
本橋 1-1 5-1 Tokyo (JP). トヨタ自動車株式会社
(TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP];
〒471-8571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP). ダ
イハツ工業株式会社 (DAIHATSU MOTOR CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒563-0044 大阪府池田市ダイハツ町1-1 Os-
aka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石倉 和弘
(ISHIKURA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒103-0027 東京都 中
央区 日本橋 1-1 5-1 日本パーカライジング株式
会社内 Tokyo (JP). 黒澤 道郎 (KUROSAWA, Michiro)
[JP/JP]; 〒103-0027 東京都 中央区 日本橋 1-1 5-1
日本パーカライジング株式会社内 Tokyo (JP). 中山隆臣 (NAKAYAMA, Takaomi) [JP/JP]; 〒103-0027 東
京都 中央区 日本橋 1-1 5-1 日本パーカライジ
ング株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 裕之 (SATO, Hiroyuki)
[JP/JP]; 〒103-0027 東京都 中央区 日本橋 1-1 5-1
日本パーカライジング株式会社内 Tokyo (JP). 松下
忠 (MATSUSHITA, Tadashi) [JP/JP]; 〒103-0027 東京
都 中央区 日本橋 1-1 5-1 日本パーカライジング
株式会社内 Tokyo (JP). 岡田 栄作 (OKADA, Eisaku)
[JP/JP]; 〒471-8571 愛知県 豊田市 トヨタ町1番
地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 吉田 文也
(YOSHIDA, Fumiya) [JP/JP]; 〒563-0045 大阪府 池
田市 桃園 2丁目1-1 ダイハツ工業株式会社内
Osaka (JP). 塩田 克博 (SHIOTA, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒
563-0045 大阪府 池田市 桃園 2丁目1-1 ダイハツ
工業株式会社内 Osaka (JP).(74) 代理人: 田中 宏, 外 (TANAKA, Hiroshi et al.); 〒105-
0001 東京都 港区 虎ノ門一丁目19番14号 邦楽ビ
ル7階 Tokyo (JP).(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, NO,
NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特
許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,

[続葉有])

(54) Title: TREATING LIQUID FOR SURFACE TREATMENT OF ALUMINUM OR MAGNESIUM BASED METAL AND
METHOD OF SURFACE TREATMENT

(54) 発明の名称: アルミニウム系又はマグネシウム系金属の表面処理用処理液及び表面処理方法

(57) Abstract: A method of surface treatment which comprises contacting aluminum, an aluminum ally, magnesium or a magnesium alloy with a treating liquid comprising (1) a compound (A) containing at least one metal atom of Hf(IV), Ti(IV) and Zr(IV), (2) a fluorine-containing compound in an amount sufficient for causing fluorine to be present in the treating liquid in a molar concentration which is at least five times that of the total metal contained in the compound A, (3) at least one metal ion (B) selected from the group of alkaline earth metals, (4) at least one metal ion (C) selected from the group consisting of Al, Zn, Mg, Mn and Cu, and (5) a nitrate ion, wherein the compound (A) is present in a molar concentration of 0.1 to 50 mmol/L in terms of the at least one metal atom of Hf(IV), Ti(IV) and Zr(IV). The method allows the formation of a surface treatment coating excellent in the corrosion resistance in both a bare state and a painted state, without the production of wastes such as a sludge and without the use of a harmful component.

(57) 要約: (1)Hf(IV)、Ti(IV)及びZr(IV)の少なくとも1種の金属元素を含む化合物Aと、(2)化合物Aに含まれる金属の合計モル濃度の少なくとも5倍モル濃度のフッ素を組成物中に存在させるに十分な量の含フッ素化合物と、(3)アルカリ土類金属の群から選ばれる少なくとも1種の金属イオンBと、(4)Al、Zn、Mg、Mn及びCuからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属イオンCと、(5)硝酸イオンとを含有し、且つ化合物Aのモル濃度がHf(IV)、Ti(IV)及びZr(IV)の金属元素として0.1~50mmol/Lである表面処理用処理液にアルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム又はマグネシウム合金を接触させる表面処理方法である。アルミニウム系又はマグネシウム系の金属表面に、スラッジ等の廃棄物を出さず、また有害な成分用いることなく裸耐食性及び塗装後耐食性に優れる表面処理皮膜が形成される。

WO 03/074761 A1



LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

アルミニウム系又はマグネシウム系金属の表面処理用処理液及び表面処理方法

技術分野

本発明は、アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム又はマグネシウム合金表面に、スラッジ等の廃棄物を出さず、且つ、例えば 6 価クロム等の環境に有害な成分を含まない処理液を用いて、裸耐食性及び塗装後耐食性に優れた表面処理皮膜を析出させるために用いる表面処理用組成物、表面処理用処理液及び表面処理方法、更に裸耐食性及び塗装後耐食性に優れた前記の金属材料に関する。

背景技術

昨今の環境問題、特に省エネルギー化の観点から自動車の軽量化を目的として自動車部品へのアルミニウム及びアルミニウム合金の採用が拡大しつつある。例えば、エンジンまわりの部品であるシリンダヘッドカバー、シリンダヘッド、クランクケース及びタイミングギアケース等には A D C 1 0 や A D C 1 2 等のアルミニウム合金ダイカストを、自動車車体には J・I・S に規定される 5 0 0 0 系合金及び 6 0 0 0 系合金が使用されている。更に近年は、同様の理由からマグネシウム及びマグネシウム合金の採用も拡大している。

アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム及びマグネシウム合金の用途は、自動車車体に限らず様々な用途に拡大しており、成形加工後に塗装を施して使用される場合や、未塗装で使用される場合等、使用条件も様々である。従って、表面処理に必要とされる機能も、塗装後の密着性や耐食性、裸の耐食性等、曝される雰囲気に応じた性能が要求される。

アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム又はマグネシウム合金に対して施される表面処理としては、6価クロムを利用したクロメート処理が一般的である。クロメート処理は、皮膜中に6価クロムが含まれるものと含まれないものとに大別されるが、何れも処理液中には6価クロムが含まれるため、環境規制の点から敬遠される傾向にある。

6価クロムを用いない表面処理方法としては、りん酸亜鉛処理が挙げられる。アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム又はマグネシウム合金の表面にりん酸亜鉛処理皮膜を生成させるため、数々の発明がなされている。例えば特公平6-99815号公報には、りん酸亜鉛皮膜処理液中の単純フッ化物の濃度を規定し、更に錯フッ化物と単純フッ化物のモル比と珪素電極メーターで測定した活性フッ素の濃度をある一定範囲に規定することによって、カチオン電着塗装後の耐食性、特に耐スキャブ性に優れたりん酸亜鉛皮膜を形成する方法が提案されている。

また、特開平3-240972号公報には、単純フッ化物の濃度を規定し、錯フッ化物と単純フッ化物のモル比の下限を規定し、更に珪素電極メーターで測定した活性フッ素の濃度を特定範囲に規定したりりん酸亜鉛処理液を使用し、且つ、りん酸亜鉛処理液をりん酸亜鉛処理槽外に導いた上で単純フッ化物を添加して前記りん酸亜鉛処理液中のアルミニウムイオンを沈澱除去することによって、カチオン電着塗装後の耐食性、特に耐スキャブ性に優れたりん酸亜鉛皮膜を形成する方法が提案されている。

これらの方法はともに、りん酸亜鉛処理液中のフッ素イオン濃度を高めることによってアルミニウム合金に対するりん酸亜鉛化成処理性を向上させるものである。しかしながら、りん酸亜鉛処理皮膜では、十分な裸耐食性を得ることができず、且つ、りん酸亜鉛処理を施す際に溶出したアルミニウムイオンはスラッジとなるため、廃棄物の増加を招くこととなる。

特開平6-330341号公報には、亜鉛イオンとマンガンイオンと磷酸

イオンとフッ素化合物と皮膜化成促進剤とを特定濃度で含み、ニッケル、コバルト及び銅イオンの濃度の上限を規定したマグネシウム合金に対するりん酸亜鉛処理方法が開示されている。また、特開平 8-134662 号公報にはマグネシウムを処理するリン酸亜鉛処理液に単純フッ化物を添加して、溶出したマグネシウムイオンを沈澱除去する方法が開示されている。

前記方法は何れも塗装下地処理を目的としており、前記リン酸亜鉛皮膜では、十分な裸耐食性を得ることはできない。更に、特開平 8-134662 号公報にも示されている通り、リン酸亜鉛処理を用いる限り、産業廃棄物となるスラッジの発生は避けられない。りん酸亜鉛処理法以外で、処理浴中に 6 価クロムを含まずに塗装後の密着性及び耐食性に優れる表面処理皮膜を析出させる方法として、特開昭 56-136978 号公報には、バナジウム化合物を用いたアルミニウムまたはアルミニウム合金用の表面処理液が開示されている。本方法を用いることによって、裸耐食性が比較的優れる表面処理皮膜を得ることが可能であるが、適用される金属材料がアルミニウム合金に限られており、且つ表面処理皮膜を得るには 80℃という高温で処理を行う必要があった。

特開平 5-222321 号公報には、水溶性ポリ（メタ）アクリル酸又はその塩と Al、Sn、Co、La、Ce 及び Ta からなる群から選ばれた金属の水溶性化合物の少なくとも 1 種又は 2 種以上とを含有するアルミニウム又はその合金の塗装下地用水性組成物が、特開平 9-25436 号公報には、水溶性、水分散性又はエマルション性であって、少なくとも窒素原子を 1 原子以上含有する有機高分子化合物又はその塩と、重金属又はその塩とを含有するアルミニウム合金の表面処理組成物が開示されている。これら何れの発明もアルミニウム合金の表面処理に限られており、且つ、前記発明の表面処理皮膜では十分な裸耐食性を得ることはできない。

更に、特開 2000-199077 号公報には、金属アセチルアセトネー

トと、水溶性無機チタン化合物及び水溶性無機ジルコニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなるアルミニウム、マグネシウム及び亜鉛金属表面の表面処理用組成物、表面処理用処理液、並びに表面処理方法が開示されている。本方法によれば、前記金属表面に裸耐食性に優れた表面処理皮膜を得ることが可能である。しかしながら、本発明の表面処理液には有機物を用いるため、皮膜化成処理後の水洗工程のクローズド化を図る際の障害となる可能性がある。

以上の通り、従来技術では、アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム及びマグネシウム合金表面に、スラッジ等の廃棄物を出さず、且つ環境に有害な成分を含まない処理液を用いて、裸耐食性及び塗装後の耐食性に優れた表面処理皮膜を析出させることは不可能であった。

発明の開示

本発明は、アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム又はマグネシウム合金表面に、スラッジ等の廃棄物を出さず、且つ例えば6価クロム等の環境に有害な成分を含まない処理液を用いて、裸耐食性及び塗装後耐食性に優れた表面処理皮膜を析出させるために用いられる表面処理用組成物、表面処理用処理液及び表面処理方法、更に、裸耐食性及び塗装後耐食性に優れた前記金属材料を提供することを目的とするものである。

本発明は、次の成分(1)～(5)：

- (1) Hf(IV)、Ti(IV)及びZr(IV)から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む化合物A、
- (2) 上記化合物Aに含まれる金属の合計モル濃度の少なくとも5倍モル濃度のフッ素を組成物中に存在させるに十分な量のフッ素含有化合物、
- (3) アルカリ土類金属の群から選ばれる少なくとも1種の金属イオンB、
- (4) Al、Zn、Mg、Mn及びCuから選ばれる少なくとも1種の金属

イオンC、

(5) 硝酸イオン、

を含有することを特徴とするアルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム又はマグネシウム合金の表面処理用組成物である。

また、本発明は、次の成分(1)～(5)：

(1) Hf(IV)、Ti(IV)及びZr(IV)から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む化合物Aを前記金属元素として0.1～50mmol/L、

(2) 前記化合物Aに含まれる金属の合計モル濃度の少なくとも5倍モル濃度のフッ素を処理液中に存在させるに十分な量のフッ素含有化合物、

(3) アルカリ土類金属の群から選ばれる少なくとも1種の金属イオンB、

(4) Al、Zn、Mg、Mn及びCuから選ばれる少なくとも1種の金属イオンC、

(5) 硝酸イオン、

を含有することを特徴とするアルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム又はマグネシウム合金の表面処理用処理液である。

前記の金属表面処理用処理液において、前記アルカリ土類金属イオンBの合計濃度は1～500ppmであることが好ましい。前記金属イオンCの濃度は1～5000ppmであることが好ましい。また、前記硝酸イオンの濃度は1000～30000ppmであることが好ましい。前記金属表面処理用処理液は、更に、HClO₃、HBrO₃、HNO₂、HMnO₄、HVO₃、H₂O₂、H₂WO₄及びH₂MoO₄並びにこれらの酸素酸の塩類の中から選ばれる少なくとも1種を添加することができる。また、前記金属表面処理用処理液のpHは3～6であることが好ましい。

また本発明は、アルミニウム又はアルミニウム合金、或はマグネシウム又はマグネシウム合金を、前記した金属表面処理用処理液と接触させることを特徴とする金属表面処理方法である。また、アルミニウム、アルミニウム合

金、マグネシウム及びマグネシウム合金から選ばれた少なくとも一種の金属を構成材料として含む金属材料を、上記の表面処理用処理液と接触させる金属材料の表面処理方法である。更に本発明は、アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム又はマグネシウム合金の表面に、前記した金属表面処理方法によって得られた表面処理皮膜層を有し、且つ、前記表面処理皮膜層の付着量が前記化合物 A に含まれる金属元素として 10 mg/m^2 以上であることを特徴とする表面処理金属材料である。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム又はマグネシウム合金の表面処理に係るが、この表面処理はアルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム及びマグネシウム合金の 2 種以上を組み合わせた金属材料、更にはアルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム及びマグネシウム合金から選ばれた 1 種以上と、鋼板や亜鉛メッキ鋼板とを組合せた金属材料に適用でき、例えば、これらで構成された自動車車体の塗装前処理などにも有用である。

本発明の金属表面処理用組成物は、(1) Hf(IV) 、 Ti(IV) 及び Zr(IV) から選ばれる少なくとも 1 種の金属元素を含む化合物 A と、(2) 前記の化合物 A に含まれる金属の合計モル濃度の少なくとも 5 倍モル濃度のフッ素を組成物中に存在させるに十分な量のフッ素含有化合物と、(3) アルカリ土類金属の群から選ばれる少なくとも 1 種の金属イオン B と、(4) Al 、 Zn 、 Mg 、 Mn 及び Cu から選ばれる少なくとも 1 種の金属イオン C と、(5) 硝酸イオンとを含む組成物である。

本発明で用いる成分 (1) の Hf(IV) 、 Ti(IV) 及び Zr(IV) から選ばれた少なくとも 1 種の金属元素を含む化合物 A (以下、化合物 A という) としては、例えば HfCl_4 、 $\text{Hf(SO}_4)_2$ 、 H_2HfF_6 、 H_2HfF_6 の塩、 H

fO_2 、 HfF_4 、 TiCl_4 、 $\text{Ti(SO}_4)_2$ 、 $\text{Ti(NO}_3)_4$ 、 H_2TiF_6 、 H_2TiF_6 の塩、 TiO_2 、 TiF_4 、 ZrCl_4 、 $\text{Zr(SO}_4)_2$ 、 $\text{Zr(NO}_3)_4$ 、 H_2ZrF_6 、 H_2ZrF_6 の塩、 ZrO_2 及び ZrF_4 などが挙げられる。これらの化合物は2種以上併用してもよい。

本発明で用いる成分(2)のフッ素含有化合物としては、フッ化水素酸、 H_2HfF_6 、 HfF_4 、 H_2TiF_6 、 TiF_4 、 H_2ZrF_6 、 ZrF_4 、 HBF_4 、 NaHF_2 、 KHF_2 、 NH_4HF_2 、 NaF 、 KF 及び NH_4F などが挙げられる。これらのフッ素含有化合物は2種以上併用してもよい。

本発明で用いる成分(3)のアルカリ土類金属の群から選ばれる少なくとも1種の金属イオンB(以下、アルカリ土類金属イオンBという)は、BeとRaを除く周期律表2属の元素であり、より好ましくはCa、Sr及びBaである。一般に、周期律表上の2族の元素がアルカリ土類金属と呼ばれるが、Beは他のアルカリ土類金属とは性質が異なるし、またBe及びその化合物は強い毒性を示すため環境に有害な成分を含まないと言う本発明の目的から逸脱する。また、Raは放射性元素であり、その取り扱いを考慮すると工業的に現実的ではない。したがって、本発明ではBeとRaを除く周期律表2属の元素を用いる。そして、アルカリ土類金属イオンBの供給源としては、例えば前記金属の酸化物、水酸化物、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、及び炭酸塩などが挙げられる。

本発明で用いる成分(4)の金属イオンCは、Al、Zn、Mg、Mn、及びCuから選ばれる少なくとも1種の金属イオン(以下、単に金属イオンCと言う)である。これら金属イオンCの供給源としては、例えばこれらの金属の酸化物、水酸化物、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、及び炭酸塩などが挙げられる。また、本発明で用いる成分(5)の硝酸イオンの供給源には硝酸、硝酸塩などが用いられる。

本発明の上記した金属表面処理用組成物は、金属表面処理に使用するに当

たつては、水で希釈して金属表面処理用処理液に調製する。本発明の金属表面処理用処理液は、化合物A中のHf(IV)、Ti(IV)及びZr(IV)から選ばれた少なくとも1種の金属元素を合計モル濃度として0.1~50mmol/L、好ましくは0.2~20mmol/L含むものである。本発明に於ける化合物Aによって供給される前記の金属元素は、本発明で形成される表面処理皮膜の主成分である。従って、前記金属元素の合計のモル濃度が、0.1mmol/Lよりも小さい場合は、表面処理皮膜の主成分の濃度が小さくなり、裸耐食性及び塗装後の耐食性を発揮するに十分な皮膜量を短時間で得ることができない。また、50mmol/Lよりも大きくても表面処理皮膜は十分に析出するが、それ以上耐食性を向上させる効果はなく、経済的に不利なだけである。

本発明における金属表面処理用処理液中のフッ素の濃度は、化合物Aに含まれる前記金属元素の合計モル濃度の少なくとも5倍モル濃度である。好ましくは前記金属の合計モル濃度の少なくとも6倍モル濃度である。このフッ素の濃度の調整は、成分(2)のフッ素含有化合物の配合量の加減によって行う。すなわち、本発明の金属表面処理用処理液中には、化合物Aに含まれる金属の合計モル濃度の少なくとも5倍モル濃度好ましくは少なくとも6倍モル濃度のフッ素を処理液中に存在させるに十分な量のフッ素含有化合物を配合する。

本発明におけるフッ素含有化合物のフッ素成分は、処理浴中の化合物Aに含まれる金属元素を処理浴状態で安定に保つ作用と、アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム又はマグネシウム合金の表面をエッチングし、更にエッチングによって表面処理用処理液中に溶出したアルミニウムイオン又はマグネシウムイオンを処理浴中に安定に保つ作用とを担う。

アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム又はマグネシウム合金のフッ素によるエッチング反応が開始されるためには、フッ素濃度が、化合物

Aに含まれる金属元素の合計モル濃度の少なくとも5倍モル濃度である必要がある。フッ素の濃度が化合物Aに含まれる金属元素の合計モル濃度の5倍未満では、表面処理液中のフッ素は化合物Aに含まれる金属元素の安定性を維持するためのみに使用され、十分なエッチング量が得られず、また被処理金属表面に上記金属元素の酸化物が十分に析出し得るpHに達しないため、耐食性を得るに十分な量の付着量が得られ難い。

従来技術であるりん酸亜鉛処理の場合は、例えば被処理金属材料であるアルミニウム合金から溶出したアルミニウムイオンが、りん酸と不溶性の塩を作り、またクリオライトと呼ばれるフッ素とナトリウムイオンとの難溶性塩を作るためスラッジが発生する。本発明の表面処理用処理液を用いた場合は、フッ素による溶出成分の可溶化作用によって、スラッジが発生しない。また、処理浴の容量に対して著しく被処理金属材料の処理量が多い場合は、溶出した被処理金属材料成分を可溶化するために、例えば硫酸、塩酸等の無機酸、或は酢酸、蔞酸、酒石酸、クエン酸、琥珀酸、グルコン酸、フタル酸等の有機酸、或は被処理金属材料成分をキレートすることができるキレート剤を添加しても構わない。これらは併用してもよい。

化合物Aによって供給される金属元素は、フッ素を含む酸性水溶液中では安定に存在するが、アルカリ性の水溶液中では各々の金属元素の酸化物として析出する。フッ素による被処理金属材料のエッチング反応に伴い、被処理金属材料表面ではpH上昇が起り不安定化した上記の金属元素が酸化物として被処理金属表面に析出する。すなわち、被処理金属材料の表面に、これらの金属元素の酸化物の被膜が形成され、耐食性が付与される。

金属表面処理用組成物又は金属処理用処理液の中の成分(1)及び成分(2)は上記の作用を発揮して、金属材料表面に、化合物Aによって供給される金属元素の酸化物の皮膜を形成するが、これら成分に、更に、成分(3)のアルカリ土類金属の群から選ばれる少なくとも1種の金属イオンBと、成

分(4)のAl、Zn、Mg、Mn及びCuからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属イオンCと、成分(5)の硝酸イオンとを配合する。

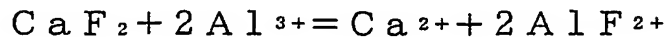
アルカリ土類金属はフッ素とフッ化物の塩を生成する性質を有する。本発明の表面処理用処理液中のアルカリ土類金属イオンBはフッ化物を生成し、表面処理用処理液中のフッ素を消費する。フッ素が消費されることによって、化合物Aによって供給される金属元素の処理浴中での安定性が損なわれるため、皮膜成分である酸化物として析出するpH値が低下し、低温度、短時間で表面処理を行うことが可能となる。金属表面処理用処理液中の金属イオンBの濃度は1～500ppmであることが好ましく、より好ましくは、3～100ppmである。1ppmよりも小さい場合は、前述の皮膜析出反応を促進する効果は得られない。また、500ppmよりも大きい場合は、耐食性を得るに十分な量の皮膜を得ることはできるが、処理浴の安定性が損なわれるため、連続操業上の支障が生じる。

通常、アルカリ土類金属のフッ化物は難溶性である。本発明の金属表面処理用処理液及び表面処理方法は、スラッジが発生しないことも目的の一つとしている。本発明の金属表面処理用処理液に、更に成分(4)の金属イオンCと成分(5)の硝酸イオンの配合することによって、上記のアルカリ土類金属イオンBのフッ化物を可溶化しスラッジ発生をなくすことができ、また皮膜析出反応を促進し、且つ裸耐食性を向上させることができる。

金属イオンCは、錯フッ素化合物を生成する元素である。したがって、金属イオンCは、アルカリ土類金属イオンBがフッ化物を生成しフッ素を消費すると同様に、処理浴中のフッ素を消費し、処理皮膜の析出反応を促進する効果を有する。更に、金属イオンCは、アルカリ土類金属イオンBを可溶化する作用を有する。金属イオンCは、フッ素と錯フッ素化合物を生成することによってアルカリ土類金属Bのフッ化物を可溶化する。更に硝酸イオンを添加することによって、アルカリ土類金属イオンBの溶解度は増加する。す

なわち、アルカリ土類金属イオンBと金属イオンCと硝酸イオンとを添加することによって、本発明の表面処理液の安定性を保ちながら皮膜析出反応を促進させることが可能となった。

金属イオンCによるアルカリ土類金属イオンBの可溶化反応を、CaとAlを例にとり示すと次式の如くなる。



更に、金属イオンCは裸耐食性を向上する作用を有する。現時点では、金属イオンCの耐食性向上のメカニズムは明確ではない。しかしながら、本発明者らは、化合物Aを用いて形成させた処理皮膜に添加する添加金属と裸耐食性の関係を鋭意研究した結果、特定の金属イオンすなわち金属イオンCを添加することによって、裸耐食性が飛躍的に向上することを見出したのである。金属表面処理用処理液中の金属イオンCの濃度は1～5000ppmであることが好ましく、より好ましくは1～3000ppmである。1ppmよりも小さい場合は、前述の皮膜析出反応を促進する効果、及びアルカリ土類金属のフッ化物の可溶化作用は得られない。また、5000ppmよりも大きい場合は、耐食性を得るに十分な量の皮膜を得ることはできるが、それ以上に耐食性を向上させる効果はなく経済的に不利なだけである。

また、金属表面処理用処理液中の硝酸イオンの濃度は1000～30000ppmであることが好ましい。硝酸イオンの濃度が1000ppmよりも小さい場合でも、耐食性に優れる塗装前処理皮膜を析出させることはできるが、アルカリ土類金属イオンBの添加量が多い場合は処理浴の安定性が損なわれる恐れがある。また、アルカリ土類金属イオンBを可溶化するために必要な硝酸イオンの量は30000ppmで十分であり、それ以上の硝酸イオンを添加しても経済的に不利なだけである。

ここで、遊離フッ素イオン濃度を測定することによって、反応性を簡便にモニターすることもできる。遊離フッ素イオン濃度はフッ素イオンメーター

で容易に測定できる。遊離フッ素イオン濃度の望ましい範囲は500ppm以下であり、より好ましい範囲は300ppm以下である。遊離フッ素イオン濃度が500ppmよりも大きい場合は、処理液中のフッ素濃度が高いため、前述の通り、裸耐食性及び塗装後耐食性を得るに十分な量の皮膜を形成させにくくなる。

更に本発明の金属表面処理用処理液には、 HClO_3 、 HBrO_3 、 HNO_2 、 HMnO_4 、 HVO_3 、 H_2O_2 、 H_2WO_4 及び H_2MoO_4 並びにこれらの酸素酸の塩類の中から選ばれる少なくとも1種を添加することができる。前記の酸素酸或はそれらの塩の中から選ばれる少なくとも1種は、被処理金属材料に対する酸化剤として作用し、本発明に於ける皮膜形成反応を促進する。上記の酸素酸或はこれらの酸素酸の塩類の添加濃度は特に限定はないが、酸化剤として使用する場合には10～5000ppm程度の添加量で十分な効果を発揮する。また、エッチングしてきた被処理金属材料成分を処理浴中に保持するための酸としても働く場合は、必要に応じて添加量を増加しても構わない。

本発明の金属表面処理用処理液のpHは3～6であることが好ましい。pHが3未満では、化合物Aによって供給される金属元素の表面処理液中での安定性が高く、裸耐食性及び塗装後耐食性を得るに十分な量の皮膜を短時間で析出させることができない。また、pHが6より大きい場合は、耐食性を得るに十分な量の皮膜を得ることはできるが、表面処理液の安定性が損なわれるため、連続操業上の支障が生じる。

本発明においては、アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム又はマグネシウム合金を上記の金属表面処理用処理液と接触させることによって、その表面に表面処理皮膜層を形成させることができる。表面処理液との接触はスプレー噴霧やロールコート及び浸漬処理などで行なう。その際、表面処理液の温度を30～70℃とすることが好ましい。処理温度が30℃よりも

低い場合でも、処理時間を長くすることによって、耐食性を得るに十分な皮膜量を得ることは可能である。しかしながら、従来技術であるりん酸亜鉛処理の処理時間は通常2分程度、クロメート処理の場合は1分程度であって、それ以上長時間の処理時間を要する方法は非現実的であると言わざるを得ない。また、処理温度が70℃よりも高くても極端に処理時間を短縮する効果は得られないため、経済的に不利となるだけである。

鉄、亜鉛めっき、アルミニウム合金、マグネシウム合金等が溶接等の接合方法によって接合された金属材料、例えば自動車車体のように異種金属が接触している場合は、相対的に卑な金属が選択的に溶解し、貴な金属は溶解し難い。接合された異種金属の表面の、何れの金属表面にも均一な皮膜を析出させることは困難を極める。ところが、本発明の金属表面処理用処理液に浸漬する方法によると、前述のごとく、アルカリ土類金属イオンBはフッ素とフッ化物を生成して処理液中のフッ素を消費し、このフッ素の消費によって、化合物Aの金属元素の処理浴中での安定性が損なわれるため、それらの酸化物が皮膜成分として析出するpH値が低下する。このように、本発明は、アルカリ土類金属イオンBを添加することによって皮膜析出反応を促進させるようにしたため、異種金属が接合された自動車車体のような金属材料表面にも耐食性を得るに十分な量の皮膜を析出させることが可能となった。

本発明の被処理金属材料への表面処理皮膜層の付着量は、化合物Aに含まれる金属元素、すなわちHf(IV)、Ti(IV)及びZr(IV)から選ばれる少なくとも1種の金属元素の合計として10mg/m²以上である必要がある。10mg/m²以下でも実用に耐え得る塗装性能が得られる場合もあるが、被処理金属材料の表面状態、及び合金成分によっては、十分な裸耐食性、及び塗装後耐食性を得られない場合がある。

実施例

以下に実施例を比較例とともに挙げ、本発明の塗装前処理方法の効果を具体的に説明する。なお、実施例で使用した被処理金属材料、脱脂剤及び塗料は市販されている材料の中から任意に選定したものであり、本発明の塗装前処理方法の実際の用途をなんら限定するものではない。

〔供試板〕

実施例と比較例に用いた供試板の略号と内訳を以下に示す。

- ・ A D C (アルミニウムダイキャスト : A D C 1 2)
- ・ A 1 (アルミニウム合金板 : 6 0 0 0 系アルミニウム合金)
- ・ M g (マグネシウム合金板 : J I S - H - 4 2 0 1)

〔処理工程〕

実施例、及びりん酸亜鉛処理以外の比較例は以下の処理工程で処理を行った。アルカリ脱脂→水洗→皮膜化成処理→水洗→純水洗→乾燥。

また比較例におけるりん酸亜鉛処理は以下の処理工程で処理を行った。アルカリ脱脂→水洗→表面調整→りん酸亜鉛処理→水洗→純水洗→乾燥。

アルカリ脱脂は、実施例、比較例ともにファインクリーナー 3 1 5 (登録商標 : 日本パーカライジング (株) 製) を 2 . 0 % に水道水で希釈し、5 0 °C、1 2 0 秒間、被処理板にスプレーして使用した。

皮膜処理後の水洗、及び純水洗は、実施例、比較例ともに室温で 3 0 秒間、被処理板にスプレーした。

実施例 1

硫酸チタン (IV) 水溶液とフッ化水素酸を用いて、T i と H F のモル濃度比が 7 . 0 であり、T i 濃度が 1 0 0 m m o l / L の組成物を作り、これに C a (N O ₃)₂ 試薬と Z n S O₄ 試薬と H N O₃ とを添加して表面処理用組成物を調製した。この表面処理用組成物を水で希釈し、T i 濃度が 5 0 m m o l / L、C a 濃度が 2 p p m、Z n 濃度が 1 0 0 0 p p m、H N O₃ 濃度が 1 0 0 0 p p m となる表面処理用処理液を調製した。脱脂後に水洗を施した

供試板を、アンモニア水でpH 4.0に調整した30℃の前記表面処理用処理液に180秒間浸漬して表面処理を行った。

実施例 2

ヘキサフルオロチタン酸(IV)水溶液とフッ化水素酸を用いて、TiとHFのモル濃度比が8.0であり、Ti濃度が40mmol/Lの組成物を作成し、これにBa(NO₃)₂試薬とAl(OH)₃試薬とHBrO₃試薬とHNO₃とを添加して表面処理用組成物を調製した。

この表面処理用組成物を水で希釈し、Ti濃度が20mmol/L、Ba濃度が500ppm、Al濃度が20ppm、HNO₃濃度が3000ppm及びHBrO₃濃度が500ppmとなる表面処理用処理液を調製した。脱脂後に水洗を施した供試板を、NaOHでpH 5.0に調整した40℃の前記表面処理用処理液に120秒間浸漬して表面処理を行った。

実施例 3

酸化ハフニウム(IV)とフッ化水素酸を用いて、HfとHFのモル濃度比が10.0であり、Hf濃度が30mmol/Lの組成物を作り、これにCaSO₄試薬とMg(NO₃)₂試薬とHNO₂試薬とHNO₃とを添加して表面処理用組成物を調製した。

この表面処理用組成物を水で希釈し、Hf濃度が10mmol/L、Ca濃度が500ppm、Mg濃度が250ppm、HNO₂濃度が100ppm、HNO₃濃度が1500ppmとなる表面処理用処理液を調製した。

脱脂後に水洗を施した供試板を、アンモニア水でpH 5.0に調整した50℃の前記表面処理用処理液に60秒間浸漬して表面処理を行った。

実施例 4

ヘキサフルオロジルコン酸(IV)水溶液と硫酸ハフニウム(IV)水溶液をZrとHfの重量比Zr:Hf=2:1で混合し、更にフッ化水素酸を添加して、ZrとHfの合計モル濃度とHFのモル濃度比が12.0であり、Z

rとHfの合計濃度が10.0 mmol/Lの組成物を調製した。

この組成物を水で希釈し、Sr(NO₃)₂試薬と、Mg(NO₃)₂試薬と、Mn(NO₃)₂試薬と、ZnCO₃試薬と、HClO₃試薬と、H₂WO₄試薬と、HNO₃とを添加して、ZrとHfの合計濃度が2 mmol/L、Sr濃度が100 ppm、Mg濃度が50 ppm、Mn濃度が100 ppm、Zn濃度が50 ppm、HClO₃濃度が150 ppm、H₂WO₄濃度が50 ppm、HNO₃濃度が8000 ppmとなる表面処理用処理液を調製した。

脱脂後に水洗した供試板に、KOHでpH 6.0に調整した45℃の前記表面処理用処理液を90秒間スプレーで噴霧して表面処理を行った。

実施例 5

硝酸ジルコン(IV)水溶液とNH₄F試薬を用いて、ZrとHFのモル濃度比が6.0であり、Zr濃度が10 mmol/Lの組成物を調製した。この組成物を水で希釈し、CaSO₄試薬と、Cu(NO₃)₂試薬と、HNO₃とを添加して、Zr濃度が0.2 mmol/L、Ca濃度が10 ppm、Cu濃度が1 ppm、HNO₃濃度が6000 ppmとなる表面処理用処理液を調製した。

脱脂後に水洗を施した供試板を、アンモニア水でpH 5.0に調整した70℃の前記表面処理用処理液に60秒間浸漬して表面処理を行った。

実施例 6

ヘキサフルオロジルコン酸(IV)水溶液とNH₄HF₂試薬を用いて、ZrとHFのモル濃度比が7.0であり、Zr濃度が5.0 mmol/Lの組成物を調製した。この組成物を水で希釈し、Ca(NO₃)₂試薬と、Mg(NO₃)₂試薬と、Zn(NO₃)₂試薬と、HNO₃とを添加して、Zr濃度が1.0 mmol/L、Ca濃度が1 ppm、Mg濃度が2000 ppm、Zn濃度が1000 ppm、HNO₃濃度が20000 ppmとなる表面処理用処理液を調製した。

脱脂後に水洗を施した供試板を、アンモニア水でpH 4.0に調整した45℃の前記表面処理用処理液に90秒間浸漬して表面処理を行った。

実施例 7

ヘキサフルオロジルコン酸(IV)水溶液とフッ化水素酸を用いて、ZrとHFのモル濃度比が7.0であり、Zr濃度が50mmol/Lの組成物を調製した。この組成物を水で希釈し、Ca(SO₄)₂試薬と、Sr(NO₃)₂試薬と、Cu(NO₃)₂試薬と、H₂MoO₄試薬と、35%-H₂O₂水と、HNO₃とを添加して、Zr濃度が30mmol/L、Ca濃度が150ppm、Sr濃度が300ppm、Cu濃度が2ppm、H₂MoO₄濃度が100ppm、H₂O₂濃度が10ppm、HNO₃濃度が30000ppmとなる表面処理用処理液を調製した。

脱脂後に水洗を施した供試板に、NaOHでpH 6.0に調整した50℃の前記表面処理液を60秒間スプレーで噴霧して表面処理を行った。

実施例 8

ヘキサフルオロチタン(IV)水溶液とNaHF₂試薬を用いて、TiとHFのモル濃度比が5.0であり、Ti濃度が20.0mmol/Lの組成物を調製した。この組成物に、Sr(NO₃)₂試薬と、Zn(NO₃)₂試薬と、H₂MoO₄試薬と、HVO₃試薬と、HNO₃とを添加し、更に水で希釈して、Ti濃度が5mmol/L、Sr濃度が100ppm、Zn濃度が5000ppm、H₂MoO₄濃度が15ppm、HVO₃濃度が50ppm、HNO₃濃度が10000ppmとなる表面処理用処理液を調製した。

脱脂後に水洗を施した供試板を、アンモニア水でpH 3.0に調整した50℃の前記表面処理液に90秒間浸漬して表面処理を行った。

比較例 1

酸化ハフニウムとフッ化水素酸を用いて、HfとHFのモル濃度比が20.0であり、Hf濃度が20mmol/Lの表面処理用処理液を調製した。脱

脂後に水洗した供試板を、アンモニア水でpH 3.7に調整した40℃の前記表面処理用処理液に120秒間浸漬して表面処理を行った。

比較例 2

硝酸ジルコン(IV)水溶液と NH_4HF_2 試薬を用いて、ZrとHFのモル濃度比が10.0であり、Zr濃度が0.03 mmol/Lの表面処理用処理液を調製した。脱脂後に水洗を施した供試板を、50℃に加温しBa(NO_3)₂試薬をBaとして10 ppm、Mn(NO_3)₂試薬をMnとして1 ppm添加し、更にアンモニア水でpHを5.0に調整した前記表面処理用処理液に60秒間浸漬して表面処理を行った。

比較例 3

市販のクロミッククロメート処理薬剤であるアルクロム713(登録商標:日本パーカライジング(株)製)を3.6%に水道水で希釈し、更に全酸度、遊離酸度をカタログ値の中心に調製した。脱脂後に水洗を施した供試板を、35℃に加温した前記クロメート処理液に60秒間浸漬してクロメート処理を行った。

比較例 4

市販のノンクロメート処理薬剤であるパルコート3756(登録商標:日本パーカライジング(株)製)を2%に水道水で希釈し、更に全酸度、遊離酸度をカタログ値の中心に調整した。脱脂後に水洗を施した供試板を、40℃に加温した前記ノンクロメート処理液に60秒間浸漬してノンクロメート処理を行った。

比較例 5

脱脂後に水洗を施した供試板に、表面調整処理剤であるプレパレンZTH(登録商標:日本パーカライジング(株)製)を0.14%に水道水で希釈した液を室温で30秒間スプレーで噴霧した後に、パルボンドL3080(登録商標:日本パーカライジング(株)製)を4.8%に水道水で希釈した

後に NaHF_2 試薬を HF として 300 ppm 添加し、更に全酸度、遊離酸度をカタログ値の中心に調整した 42℃ のりん酸亜鉛化成処理液に浸漬してりん酸亜鉛皮膜を析出させた。

上記の実施例及び比較例で表面処理した各供試板について、表面処理皮膜の外観評価、表面処理皮膜層の付着量の測定、表面処理皮膜の耐食性評価、及び塗装性能の評価を行なった。

〔表面処理皮膜の外観評価〕

実施例及び比較例で得た表面処理板の外観を目視で判定した。その表面処理皮膜の外観評価結果を表 1 に示す。

表 1

	表面処理後の外観		
	ADC	Al	Mg
実施例 1	均一白色	均一白色	均一白色
実施例 2	均一白色	均一白色	均一白色
実施例 3	均一白色	均一白色	均一白色
実施例 4	均一白色	均一白色	均一白色
実施例 5	均一白色	均一白色	均一白色
実施例 6	均一白色	均一白色	均一白色
実施例 7	均一白色	均一白色	均一白色
実施例 8	均一白色	均一白色	均一白色
比較例 1	白色、ムラあり	白色、ムラあり	白色、ムラあり
比較例 2	ムラあり	ムラあり	ムラあり
比較例 3	黄金色	黄金色	黄金色
比較例 4	白色均一	白色均一	白色、ムラあり
比較例 5	白色、ムラあり	白色、ムラあり	白色、ムラあり

実施例及び比較例の表面処理後の供試板の外観を目視で判定した。この皮膜の外観評価結果を表 1 に示す。実施例は、全ての供試板に対して均一な皮膜を得ることができた。対して、比較例ではクロメート処理である比較例 3 を除いて全ての供試板に対して均一な皮膜を析出させることはできなかった。

〔表面処理皮膜層の付着量〕

実施例及び比較例 1、2 で得た表面処理板の表面処理皮膜層の付着量を測定した。測定は、蛍光 X 線分析装置（理学電気工業（株）製：システム 3 2 7 0）を用い、皮膜中の元素の定量分析を行い、算出した。その結果を表 2 に示す。

表 2

	表面処理皮膜層の付着量 (Ti, Zr, Hf 及び Si の合計付着量: mg/m ²)		
	A D C	A l	M g
実施例 1	3 3	2 7	2 5
実施例 2	4 9	3 9	3 3
実施例 3	4 0	3 4	3 1
実施例 4	7 2	5 1	4 6
実施例 5	3 1	2 3	1 8
実施例 6	5 5	4 2	3 6
実施例 7	5 2	4 5	4 1
実施例 8	1 5	1 1	1 0
比較例 1	9	6	5
比較例 2	6	5	3

表 2 に示すように、実施例は、全ての供試板に対して目標とする付着量を得ることができた。対して、比較例 1 及び比較例 2 では本発明の範囲である付着量を得ることはできなかった。

〔塗装性能評価〕

（1）塗装性能評価板の作製

実施例及び比較例の表面処理板の塗装性能を評価するため、以下に示す工程、すなわち、カチオン電着塗装→純水洗→焼き付け→中塗り→焼き付け→上塗り→焼き付けの工程で塗装を行った。

各工程は次のとおりである。

- ・カチオン電着塗装：エポキシ系カチオン電着塗料（G T - 1 0 L F：関西ペイント（株）製）、電圧 2 0 0 V、膜厚 2 0 μ m、1 7 5 °C 2 0 分焼き付け
- ・中塗り塗装：アミノアルキッド系塗料（T P - 6 5 白：関西ペイント（株）

製)、スプレー塗装、膜厚 $35\ \mu\text{m}$ 、 140°C 20分焼き付け

・上塗り塗装：アミノアルキッド系塗料（ネオアミラック-6000白：関西ペイント(株)製）、スプレー塗装、膜厚 $35\ \mu\text{m}$ 、 140°C 20分焼き付け

(2) 塗装性能評価

実施例及び比較例の塗装性能の評価を行った。評価項目及びその略号、並びに評価方法を以下に示す。なお、電着塗装完了時点での塗膜を電着塗膜、上塗り塗装完了時点での塗膜を 3 coats塗膜と称することとする。

・SST：塩水噴霧試験（電着塗膜、及び表面処理後の裸耐食性）

鋭利なカッターでクロスカットを入れた電着塗装板に $5\%-\text{NaCl}$ 水溶液を 840時間噴霧（JIS-Z-2371に準ずる）した。噴霧終了後にクロスカット部からの両側最大膨れ幅を測定した。なお、表面処理後の裸耐食性はクロスカットをいれずに塩水噴霧 48時間後の白錆発生面積（%）を目視で評価した。

・SDT：塩温水浸漬試験（電着塗膜）

鋭利なカッターでクロスカットを入れた電着塗装板を、 50°C に昇温した $5\%-\text{NaCl}$ 水溶液に 240時間浸漬した。浸漬終了後に水道水で水洗→常温乾燥した電着塗膜のクロスカット部の粘着性セロファンテープ剥離を行い、クロスカット部からの両側最大剥離幅を測定した。

・1stADH：1次密着性（3 coats塗膜）

3 coats塗膜に鋭利なカッターで 2mm間隔の碁盤目を 100個切った。碁盤目部の粘着性セロファンテープ剥離を行い、碁盤目の剥離個数を数えた。

・2ndADH：耐水2次密着性（3 coats塗膜）

3 coats塗装板を 40°C の脱イオン水に 240時間浸漬した。浸漬後に鋭利なカッターで 2mm間隔の碁盤目を 100個切った。碁盤目部の粘着性セロファンテープ剥離を行い碁盤目の剥離個数を数えた。

電着塗膜の塗装性能評価結果と表面処理皮膜の裸耐食性を表3に示す。

表 3

	電着塗膜の塗装性能						裸耐食性		
	SST:両側最大膨れ幅 (mm)			SDT:両側最大剥離幅 (mm)			SST:白錆発生面積 (%)		
	Al	ADC	Mg	Al	ADC	Mg	Al	ADC	Mg
実施例 1	0.3	1.1	2.5	0.5	1.6	3.2	5	5	10
実施例 2	0.6	1.2	2.7	0.6	1.7	3.3	5	5	10
実施例 3	0.4	1.2	2.6	0.7	1.5	3.0	5	5	10
実施例 4	0.5	1.3	2.6	0.5	1.2	3.1	5	5	10
実施例 5	0.5	1.5	2.5	0.5	1.3	3.1	5	5	10
実施例 6	0.5	1.0	2.8	0.5	1.4	3.0	5	5	10
実施例 7	0.3	1.2	2.6	0.5	1.5	3.3	5	5	10
実施例 8	0.5	1.3	2.6	0.5	1.4	3.4	5	5	10
比較例 1	0.6	2.1	3.5	1.0	2.0	5.0	30	30	40
比較例 2	1.5	2.8	4.0	2.2	2.3	5.2	40	50	50
比較例 3	0.5	1.2	2.6	0.3	1.5	3.1	5	5	10
比較例 4	0.6	2.0	3.2	0.8	2.1	6.8	40	60	70
比較例 5	0.5	2.2	10<	1.2	2.5	10<	50	70	80

表3に見るように、実施例は全ての供試板に対して良好な耐食性を示した。対して比較例1では、TiとHFのモル濃度比は20.0であるが、成分(3)のアルカリ土類金属イオンB、及び成分(4)の金属イオンCのどちらも含まないため、塗装前処理皮膜が十分に析出せず、耐食性が劣っていた。比較例2では、塗装前処理皮膜の主成分であるZrの濃度が0.03mmol/Lと小さかったため、裸耐食性を得るに十分な皮膜量を得ることができなかった。

また、比較例3はクロメート処理剤であるため、アルミニウム及びマグネシウムに対して優れた耐食性は示していた。また、比較例4はAl合金用のノンクロメート処理剤であるため、アルミニウムの耐食性に関しては比較例3には劣るものの比較的良好であった。対して実施例では、全ての水準でクロメートと同等の性能を有していた。比較例5は、現在、カチオン電着塗装下地として一般に用いられているアルミ同時処理用のりん酸亜鉛処理である。したがって、アルミニウムの耐食性は実用に耐え得るものであった。しかしながら、比較例5においても、Mg合金の耐食性は実施例と比較して劣っており、特に裸耐食性に関しては、実用のレベルに至っていなかった。

3 coats板の密着性評価結果を表4に示す。実施例1～8は、全ての供試板に対して良好な密着性を示した。

表 4

	3coats塗膜の塗装性能					
	1stADH			2ndADH		
	Al	ADC	Mg	Al	ADC	Mg
実施例 1	0	0	0	0	0	0
実施例 2	0	0	0	0	0	0
実施例 3	0	0	0	0	0	0
実施例 4	0	0	0	0	0	0
実施例 5	0	0	0	0	0	0
実施例 6	0	0	0	0	0	0
実施例 7	0	0	0	0	0	0
実施例 8	0	0	0	0	0	0
比較例 1	0	0	0	0	0	0
比較例 2	0	0	0	5	5	8
比較例 3	0	0	0	0	0	0
比較例 4	0	0	0	0	5	0
比較例 5	0	0	0	0	0	0

以上の結果から、本発明品である金属の表面処理用処理液、表面処理方法、及び表面処理金属材料を用いることによって、アルミニウム及びアルミニウム合金、マグネシウム及びマグネシウム合金表面に裸耐食性と塗装後耐食性に優れる金属材料を提供することが可能であることが明らかである。

また、比較例 5 において、表面処理後の処理浴中にはりん酸亜鉛処理時の副生成物であるスラッジが発生していた。しかしながら、実施例においては、何れの水準においてもスラッジの発生は認められなかった。

産業上の利用の可能性

本発明の金属表面処理用処理液及び表面処理方法は、従来技術では不可能であったアルミニウム又はアルミニウム合金、或はマグネシウム又はマグネシウム合金表面に、スラッジ等の廃棄物を出さず、且つ、例えば 6 価クロム等の環境に有害な成分を含まない処理液を用いて、裸耐食性及び塗装後耐食性に優れる表面処理皮膜を析出させることを可能とする画期的な技術である。

また、本発明の表面処理金属材料は優れた裸耐食性及び塗装後耐食性を有するため、あらゆる用途に適用することができる。更に、本発明においては、りん酸亜鉛処理工程では必須であった表面調整工程を必要としないため処理工程の短縮及び省スペース化を図ることも可能である。

請求の範囲

1. 次の成分 (1) ~ (5):

(1) Hf(IV)、Ti(IV)及びZr(IV)から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む化合物A、

(2) 上記化合物Aに含まれる金属の合計モル濃度の少なくとも5倍モル濃度のフッ素を組成物中に存在させるに十分な量のフッ素含有化合物、

(3) アルカリ土類金属の群から選ばれる少なくとも1種の金属イオンB、

(4) Al、Zn、Mg、Mn及びCuから選ばれる少なくとも1種の金属イオンC、

(5) 硝酸イオン、

を含有することを特徴とするアルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム又はマグネシウム合金の表面処理用組成物。

2. 次の成分 (1) ~ (5):

(1) Hf(IV)、Ti(IV)及びZr(IV)から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む化合物Aを前記金属元素として0.1~50mmol/L、

(2) 前記化合物Aに含まれる金属の合計モル濃度の少なくとも5倍モル濃度のフッ素を処理液中に存在させるに十分な量のフッ素含有化合物、

(3) アルカリ土類金属の群から選ばれる少なくとも1種の金属イオンB、

(4) Al、Zn、Mg、Mn及びCuから選ばれる少なくとも1種の金属イオンC、

(5) 硝酸イオン、

を含有することを特徴とするアルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム又はマグネシウム合金の表面処理用処理液。

3. 金属イオンBの合計濃度が1~500ppmである請求の範囲第2項に記載のアルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム又はマグネシウム合金の表面処理用処理液。

4. 金属イオンCの濃度が1～5000ppmである請求の範囲第2項又は第3項に記載のアルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム又はマグネシウム合金の表面処理用処理液。

5. 硝酸イオンの濃度が1000～30000ppmである請求の範囲第2～4項のいずれか1項に記載のアルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム又はマグネシウム合金の表面処理用処理液。

6. 更に、 HClO_3 、 HBrO_3 、 HNO_2 、 HMnO_4 、 HVO_3 、 H_2O_2 、 H_2WO_4 及び H_2MoO_4 並びにこれらの酸素酸の塩類の中から選ばれる少なくとも1種を添加する請求の範囲第2～5項のいずれか1項に記載のアルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム又はマグネシウム合金の表面処理用処理液。

7. 処理液のpHが3～6である請求の範囲第2～6項のいずれか1項に記載の金属表面処理用処理液。

8. アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム又はマグネシウム合金を、請求の範囲第2～7項のいずれか1項に記載の表面処理用処理液と接触させることを特徴とする表面処理方法。

9. アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム及びマグネシウム合金から選ばれた少なくとも一種の金属を構成材料として含む金属材料を、請求の範囲第2～7項のいずれか1項に記載の表面処理用処理液と接触させることを特徴とする金属材料の塗装前処理方法。

10. アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム又はマグネシウム合金の表面に、請求の範囲第8項記載の表面処理方法によって得られた表面処理皮膜層を有し、且つ前記表面処理皮膜層の付着量が前記化合物Aに含まれる金属元素として $10\text{mg}/\text{m}^2$ 以上であることを特徴とする表面処理金属材料。

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 57-94575 A (ラサ工業株式会社) 1982.06.12 (ファミリーなし)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C 22/34、22/56、22/57、B05D 3/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C 22/00-22/86、B05D 3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	WO 9514539 A1 (HENKEL CORP) 1995.06.01 請求の範囲、明細書全文 & JP 07- 197273 A	1-3, 7-10 1-10
Y	US 5449415 A (HENKEL CORP) 1995.09.12 請求の範囲、明細書全文 & JP 10 -505636 A	1-10
A	US 4191596 A (AMCHEM PROD) 1980.03.04 & JP 55-38997 A	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.09.02

国際調査報告の発送日

17.09.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子

4E 9266

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 57-94575 A (ラサ工業株式会社) 1982.06.12 (ファミリーなし)	1-10